



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 58 103 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 58 103.3  
⑳ Anmeldetag: 16. 12. 1998  
㉑ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

㉓ Int. Cl. 7:  
**C 08 F 4/34**  
C 08 F 2/38  
C 08 F 4/04  
C 08 F 12/00  
C 08 F 20/18  
C 08 F 36/04  
C 08 F 22/00  
C 08 F 20/42

DE 198 58 103 A 1

㉒ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

㉕ Erfinder:  
Yang, Yuliang, Prof. Dr., Shanghai, CN; He, Junpo,  
Shanghai, CN; Cao, Jizhuang, Shanghai, CN; Chen,  
Jingming, Shanghai, CN; Li, Chengming, Shanghai,  
CN

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉖ Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals, worin als radikalischer Polymerisationsinitiator eine Initiatorkombination aus mindestens zwei unterschiedlichen Initiatoren eingesetzt wird, in der die eingesetzten Initiatoren unterschiedliche Dissoziationskonstanten  $k_D$  aufweisen.

DE 198 58 103 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals.

- Radikalisch initiierte Polymerisationen von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren weisen den Nachteil auf, daß das Molekulargewicht der Polymerketten mit dem Polymerisationsumsatz normalerweise nicht zunimmt und daß die Polymerketten des resultierenden Polymerisats in der Regel kein einheitliches Molekulargewicht aufweisen. Das heißt, das erhaltene Polymerisat ist bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht in der Regel nicht monodispers, sondern weist üblicherweise einen diesbezüglichen Polydispersitätsindex PDI von  $\geq 2$  auf (PDI =  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , mit  $\bar{M}_w$  = gewichtsmittleres Molekulargewicht und  $\bar{M}_n$  = zahlenmittleres Molekulargewicht). Dies ist vermutlich insbesondere auf Abbruchreaktionen infolge irreversibler Kombination wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden sowie auch auf Kettenübertragungsreaktionen, Disproportionierung und Eliminierung zurückzuführen.

- Ein weiterer Nachteil der klassischen radikalisch initiierten Polymerisation besteht darin, daß ein während der Polymerisation durchgeführter Wechsel der zu polymerisierenden Monomeren in der Regel nicht zu segmentierten Copolymerisaten (Blockpolymerisaten) führt. Beispielsweise führt ein Wechsel der Monomeren bei der Emulsionspolymerisation zu Kern/Schale-Polymereteilchen, deren Kern aus der einen und deren Schale aus der anderen Monomerensorte aufgebaut ist, wobei Kern und Schale im wesentlichen nicht chemisch, sondern lediglich physikalisch aneinander gebunden sind. Die Phasenanbindung der Schale an den Kern ist demnach bei der klassischen radikalischen Polymerisation in manchen Fällen unzureichend.

- Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die Durchführung von radikalisch initiierten Polymerisationen bei oberhalb 100°C liegenden Temperaturen in Anwesenheit eines stabilen (im wesentlichen nicht initiiierend wirkenden) N-Oxyl-Radikals eine Kontrolle der radikalisch initiierten Polymerisation ermöglicht. Beispielsweise sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 radikalisch initiierte, wäßrige Emulsionspolymerisationen unter Verwendung von stabilen N-Oxyl-Radikalen offenbart.

- Der zugrunde liegende Wirkmechanismus liegt vermutlich darin begründet, daß die stabilen N-Oxyl-Radikale reaktive radikalische Enden einer wachsenden Polymerisatkette bei erhöhten Temperaturen nicht irreversibel terminieren, sondern lediglich vorübergehend blockieren. Daraus resultiert eine Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden, was die Möglichkeit für einen irreversiblen Abbruch des Kettenwachstums durch Kombination zweier wachsender Polymerisationskettenenden verringert. Dies führt im Mittel zu mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsenden Polymerisatketten. Letzteres bedingt ein mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsendes mittleres Molekulargewicht des gebildeten Polymerisats mit einem idealerweise bei 1 liegenden Polydispersitätsindex PDI. Gleichzeitig resultiert jedoch aus der Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen, ohne die Polydispersität des entstehenden Polymerisats wesentlich zu erhöhen.

- Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß als radikalischer Polymerisationsinitiator eine Initiatorkombination aus mindestens zwei unterschiedlichen Initiatoren eingesetzt wird, in der die eingesetzten Initiatoren unterschiedliche Dissoziationskonstanten aufweisen.

- Die Verfügbarkeit einer in einfacher Weise durchzuführenden schnellen, kontrollierten radikalisch initiierten Polymerisation zur Herstellung von Polymerisaten wäre insofern von Vorteil, als sie eine kontrollierte Einstellung des Molekulargewichts des Polymerisats in angemessenen Reaktionszeiten ermöglichen würde. Des weiteren eröffnet sie den unmittelbaren Zugang zu Blockcopolymerisaten, da die freien radikalischen Polymerisationskettenenden nicht durch Kombination zerstört, sondern lediglich reversibel blockiert werden. Das heißt, nach Verbrauch einer ersten Monomerensorte kann die Polymerisation bei Zusatz weiterer Monomerensorten fortgesetzt werden.

- Weiterhin werden durch eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Ausnutzung der Vorteile stabiler N-Oxyl-Radikale die langen Polymerisationszeiten reduziert. Es wird somit ein in der Praxis anwendbares, wirtschaftliches Verfahren bereitgestellt.

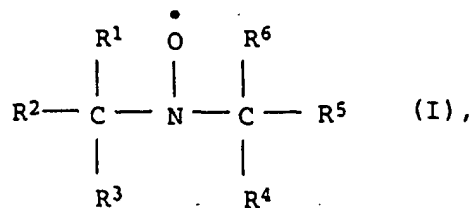
Erfindungsgemäß wird die Polymerisation durch eine Kombination von radikalischen Polymerisationsinitiatoren initiiert, die unterschiedliche Dissoziationskonstanten aufweisen.

- Vorzugsweise werden solche Initiatoren eingesetzt, deren Dissoziationskonstanten  $k_D$  sich um einen Faktor von  $10^2$  bis  $10^3$  unterscheiden. Besonders bevorzugt hat ein erster Initiator eine Dissoziationskonstante  $k_D$  von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 115°C und ein zweiter Initiator eine Dissoziationskonstante von etwa  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei 115°C. Ganz besonders bevorzugt wird als erster Initiator Benzoylperoxid (BPO) oder 2,2'-Azo-bis(iso-butyronitril) (AIBN) eingesetzt und als zweiter Initiator Dicumylperoxid (DCPO). Die Menge an Initiator beträgt üblicherweise insgesamt (1. + 2. Initiator) 0,05 bis 4, bevorzugt 0,1 bis 2 und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,8 Gew.-U, bezogen auf die Menge der Monomeren.

- Üblicherweise werden die Initiatoren unmittelbar vor Beginn der Polymerisation zugegeben. Es ist aber auch möglich, den Initiator kontinuierlich oder portionsweise während der Polymerisation zuzugeben.

Als erfindungsgemäß geeignete stabile N-Oxyl-Radikale kommen alle diejenigen in Betracht, die in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 genannt sind.

Solche geeigneten, sich von einem sekundären Amin ableitenden, stabilen N-Oxyl-Radikale sind z. B. Verbindungen der allgemeinen Formel I

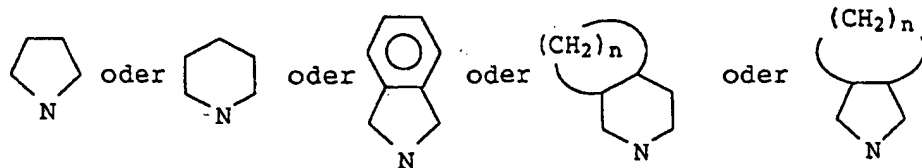


darin bedeuten  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen, oder

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  und/oder  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  = Teil eines Ringsystems, und

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder  $\text{R}^3\text{CNCR}^4$  = einen Teil einer cyclischen Struktur mit einem gegebenenfalls ankondensierten anderen gesättigten oder aromatischen Ring, wobei die cyclische Struktur oder der aromatische Ring gegebenenfalls substituiert sind.

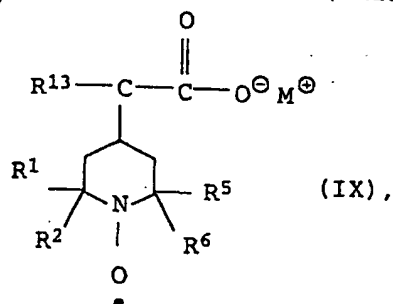
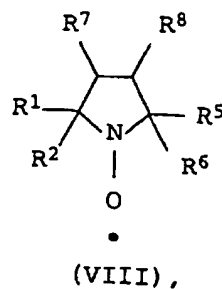
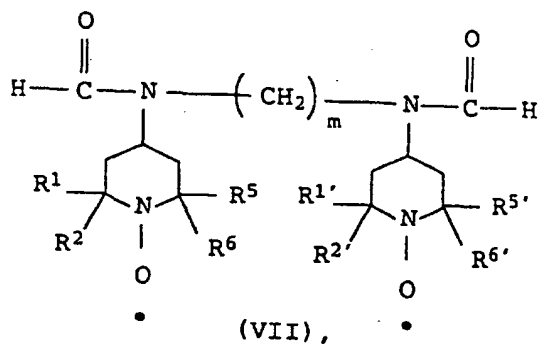
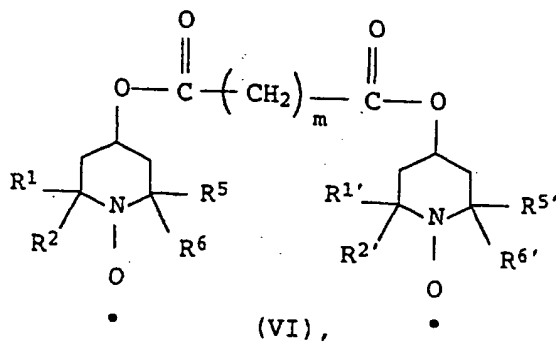
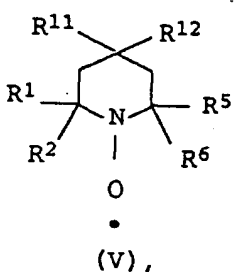
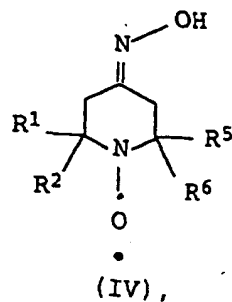
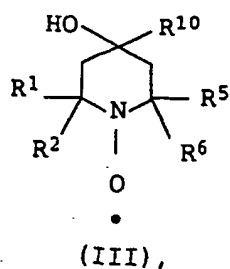
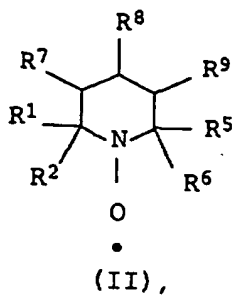
Beispiele dafür sind stabile N-Oxyl-Radikale der allgemeinen Formel I, bei welchen  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, Phenyl-, oder substituierte Gruppen hiervon und  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, substituierte Gruppen hiervon oder – sofern  $\text{R}^3\text{CNCR}^4$  einen Teil einer cyclischen Struktur bildet – die cyclische Struktur



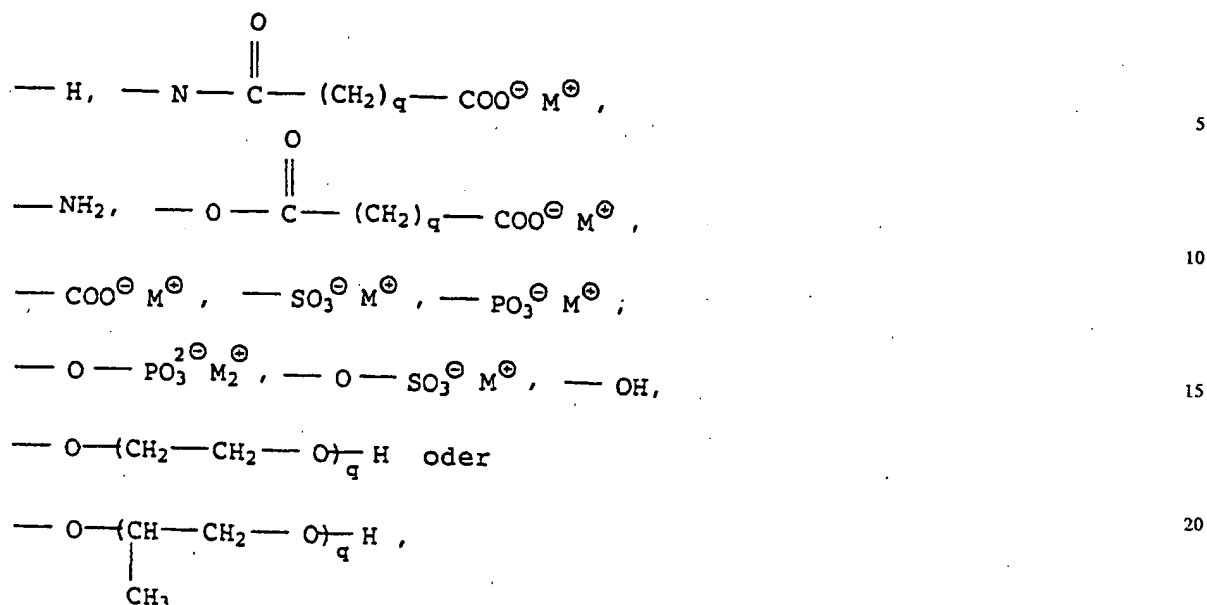
in der  $n$  = eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, einschließlich substituiert derartiger cyclischer Gruppen, stehen. Als beispielhafte Vertreter seien 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxylpiperidin genannt.

Die stabilen N-Oxyl-Radikale lassen sich aus den entsprechenden sekundären Aminen durch Oxidation, z. B. mit Wasserstoffperoxid, herstellen. In der Regel sind sie als Reinsubstanz darstellbar.

Bevorzugt werden N-Oxyl-Radikale aus der Gruppe der Piperidin- oder Pyrrolidin-N-Oxyle und Di-N-Oxyle der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis IX eingesetzt:



55 mit  
m = 2 bis 10,  
R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> = unabhängig voneinander



$\text{M}^\oplus$  = Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion (insbesondere  $\text{K}^\oplus$  oder  $\text{Na}^\oplus$ ),

$q$  = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^6$  = unabhängig voneinander und unabhängig von  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$  dieselben Gruppen wie  $\text{R}^1$ ,

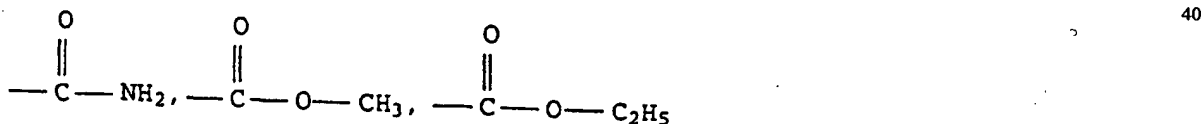
$\text{R}^{10}$  =  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{CN}$ ,



$-\text{COO}^\ominus \text{M}^\oplus$ ,  $-\text{COOCH}_3$  oder  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,

$\text{R}^{11}$  = ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre (z. B.  $-\text{NR}^1$ ) oder tertiäre Aminogruppe (z. B.  $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ) oder wenigstens eine Ammoniumgruppe  $-\text{N}^\oplus\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{X}^\ominus$  aufweist, mit  $\text{X}^\ominus = \text{F}^\ominus, \text{Cl}^\ominus, \text{Br}^\ominus, \text{HSO}_4^\ominus, \text{SO}_4^{2\ominus}, \text{H}_2\text{PO}_4^\ominus, \text{HPO}_4^{2\ominus}$  oder  $\text{PO}_4^{3\ominus}$  und  $\text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}$  voneinander unabhängige organische Reste (z. B. unabhängig voneinander dieselben Gruppen wie  $\text{R}^1$ ),

$\text{R}^{12}$  = unabhängig von  $\text{R}^{11}$  dieselben Gruppen wie  $\text{R}^{11}$  oder  $-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl,  $-\text{COO}^\ominus \text{M}^\oplus$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,



oder hydroxysubstituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl (z. B.  $-\text{hydroxyethyl}$  oder  $-\text{hydroxypropyl}$ ) und

$\text{R}^{13} = -\text{H}, -\text{CH}_3$  oder



Vorzugsweise ist  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$ .

Weitere in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete stabile N-Oxyl-Radikale sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 beschrieben.

Besonders bevorzugt wird eine Verbindung der allgemeinen Formeln I oder II als stabiles N-Oxyl-Radikal eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden die stabilen N-Oxyl-Radikale 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HO-TEMPO), di-tert.-Butyl-nitroxid (DTEN) eingesetzt.

Es können erfindungsgemäß auch Gemische von stabilen N-Oxyl-Radikalen eingesetzt werden.

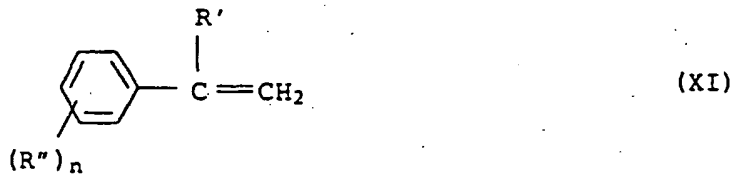
Das molare Verhältnis zwischen stabilen N-Oxyl-Radikalen und radikalischem Polymerisationsinitiator beträgt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens üblicherweise 0,5 bis 5, bevorzugt 0,8 bis 4.

Als Monomere eignen sich alle ethylenisch ungesättigten Monomere, die radikalisch polymerisierbar sind, also in Gegenwart sogenannter "freier Radikale" polymerisieren.

Als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen z. B. in Betracht: Olefine wie Ethylen oder Propylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, Divinylbenzol, 2-Vinylnaphthalin und 9-Vinylnaphthalen, substituierte vinylaromatische Monomere wie p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl und Vinyltoluol, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocar-

bonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäure-, Methyl-, Ethyl-, -n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl- und -2-Ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, die Nitrile der vorgenannten  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylnitril und Methacrylnitril sowie  $C_{4-8}$ -konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren.

Als Styrolverbindungen kommen solche der allgemeinen Formel XI in Betracht:



in der R' und R'' unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl und N für 0, 1, 2 oder 3 stehen.

Demgemäß werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Monomere ausgewählt aus

- Styrolverbindungen der allgemeinen Formel XI,
- C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure,
- Dienen mit konjugierten Doppelbindungen,
- ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivate, und
- ethylenisch ungesättigten Nitrilverbindungen eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinyltoluol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)-acrylate, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat und Butadien, außerdem Acrylnitril sowie Monomeregemische, die zu wenigstens 85 Gew.-% aus den vorgenannten Monomeren oder Gemischen der vorgenannten Monomere zusammengesetzt sind, eingesetzt.

Weiterhin kann man bei der Herstellung von Polymerisaten beispielsweise vernetzende Monomere mitverwenden. Vernetzende Monomere sind bi- oder polyfunktionelle Comonomere mit mindestens 2 olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Butadien und Isopren, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether, bifunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol und Butan-1,4-diol, die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit den genannten bifunktionellen Alkoholen, 1,4-Divinylbenzol und Triallylcyanurat. Besonders bevorzugt sind der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols, der unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat bekannt ist, sowie die Allylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle bekannten Methoden der freien radikalischen Polymerisation. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren als Masse (= Bulk)-, Lösungs-, Suspensions-, Mikrosuspensions-, Emulsions- oder Mini-Emulsionspolymerisation durchgeführt. Die Polymerisationen können kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die zur Polymerisation eingesetzten Apparaturen richten sich nach den entsprechenden Polymerisationsverfahren.

In Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren können geeignete weitere Zusätze zugegeben werden. In einem Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren können zum Beispiel für die Stabilisierung der Emulsion geeignete Schutzkolloide zugegeben werden. Solche Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere, die die Monomerentropfen und die daraus gebildeten Polymerteilchen umhüllen und auf diese Weise vor der Koagulation schützen. Geeignete Schutzkolloide sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 genannt. In Emulsionspolymerisationsverfahren werden desweiteren für die Stabilisierung der Emulsion geeignete Emulgatoren zugegeben. Diese sind seifenartige Hilfsstoffe, die die Monomerentropfen umhüllen und auf diese Weise vor dem Zusammenlaufen schützen.

Des weiteren können Zusatzstoffe zugefügt werden, die den Polymerisaten bestimmte Eigenschaften verleihen. Beispielsweise seien als solche Zusatzstoffe Polymere, Farbstoffe und Pigmente und ferromagnetische Pigmente genannt.

Der Anteil der Zusatzstoffe beträgt in der Regel mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 0 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 160°C, besonders bevorzugt 80 bis 150°C durchgeführt. Das Gleichgewicht zwischen freien Polymerkettenenden und reversibel durch N-Oxyl-Radikale blockierten Kettenenden ist temperaturabhängig. Bei erhöhter Temperatur liegt eine größere Anzahl von freien Polymerkettenenden vor.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate sind bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht nahezu monodispers. Der Polydispersitätsindex PDI liegt im allgemeinen bei 1,0 bis 1,8 vorzugsweise bei 1,0 bis 1,7, besonders bevorzugt bei 1,0 bis 1,5.

Wie die folgenden Beispiele zeigen, wird durch den erfindungsgemäßen Einsatz einer Initiatorkombination im erfindungsgemäßen Verfahren eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei nahezu gleichbleibender Polydispersität gegenüber einem Verfahren erreicht, in dem nur ein Initiator zu Beginn der Polymerisationsreaktion zugesetzt wird.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

#### Beispiel 1

0,8 g (5,13 mmol) HO-TEMPO werden in 120 g (1,15 mol) entgastem Styrol unter Rühren gelöst. Nachdem die Reaktionsmischung auf 115°C erwärmt wurde, werden insgesamt 0,7 g (4,27 mmol) AIBN und DCPO (AIBN + 7,5 mol-%

DCPO) unter Stickstoff zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Nach verschiedenen, den nachfolgenden Diagrammen zu entnehmenden Reaktionszeiten werden Proben aus der Reaktionsmischung extrahiert und in flüssigem Stickstoff gequenchet, um die Reaktion zu stoppen.

## Beispiel 2

5

Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Initiatorgemisch aus AIBN + 15 mol-% DCPO zusammengesetzt ist.

## Vergleichsbeispiel 3

10

Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß keine Initiatorkombination sondern AIBN allein als Initiator eingesetzt wird. Die Umsatzbestimmungen werden mit einem NETZSCH TG 209-Gerät durchgeführt. Dazu werden die Proben im Stickstoff mit einer Rate von 20 K/min von 25 auf 510°C aufgeheizt. Der Gewichtsverlust bei über 275°C ergibt den Polymer-Anteil oder die Monomer-Umsetzung.

15

Die Molekulargewichte werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) an Proben, die der Reaktionsmischung direkt entnommen werden, mit THF als Lösungsmittel, mit 1 ml/min durch drei Waters Ultrastaygel Säulen HR4, HR3 und HR1 in Serie und einen Waters 410 RI-Detektor bestimmt. Polystyrol wird als Standard verwendet.

Die Auswirkung der erfindungsgemäßen Verwendung einer Initiatorkombination auf die Kinetik, das Molekulargewicht und die Polydispersität der entstehenden Polymere ist in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt.

20

Es zeigen:

Fig. 1 Zunahme des Molekulargewichts des Polymeren mit wachsendem Umsatz (die Initiatorverhältnisse sind Molverhältnisse; die Linien wurden zur besseren Übersicht eingefügt).

Auf der Ordinatennachse ist das Molekulargewicht  $M_n$  und auf der Abszisse der Umsatz (%) angegeben.

Fig. 2 Änderung der Polydispersität des entstehenden Polymers mit wachsendem Umsatz (die Initiatorverhältnisse sind Molverhältnisse; die Linien wurden zur besseren Übersicht eingefügt).

25

Auf der Ordinatennachse ist die Polydispersität und auf der Abszisse der Umsatz (U) angegeben.

Fig. 1 und 2 zeigen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Verwendung einer Initiatorkombination erhöht werden kann, ohne die Polydispersität der entstehenden Polymere zu erhöhen.

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals, **dadurch gekennzeichnet**, daß als radikalischer Polymerisationsinitiator eine Initiatorkombination aus

35

mindestens zwei unterschiedlichen Initiatoren eingesetzt wird, in der die eingesetzten Initiatoren unterschiedliche Dissoziationskonstanten  $k_D$  aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Dissoziationskonstanten  $k_D$  mindestens zweier der eingesetzten Initiatoren um einen Faktor von  $10^2$  bis  $10^3$  unterscheiden.

40

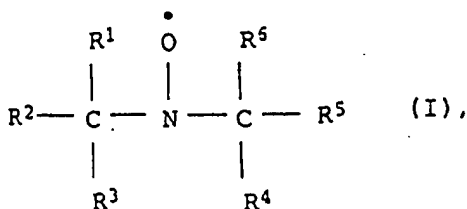
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein erster Initiator eine Dissoziationskonstante  $k_D$  von

$10^{-2}$  bis  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 115°C und ein zweiter Initiator eine Dissoziationskonstante  $k_D$  von etwa  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei 115°C aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als erster Initiator Benzoylperoxid (BPO) oder 2,2'-Azo-bisisobutyronitril (AIBN) und als zweiter Initiator Dicumylperoxid (DCPO) eingesetzt wird.

45

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das stabile N-Oxyl-Radikal eine Verbindung der allgemeinen Formel I



50

mit

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$  = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder

55

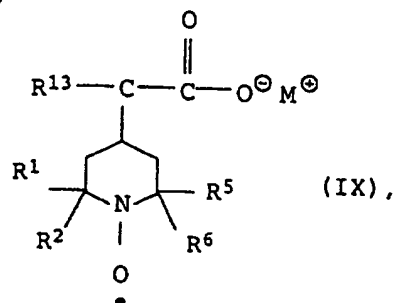
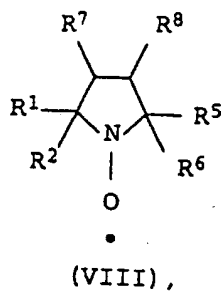
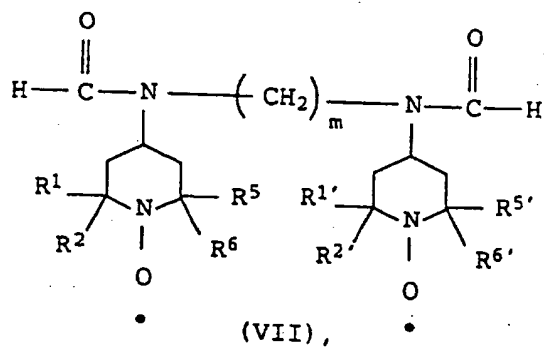
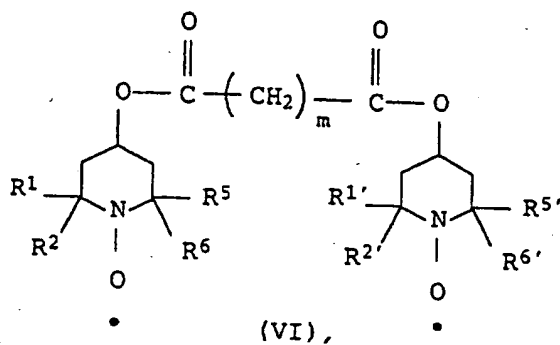
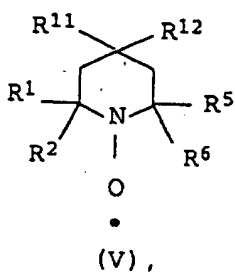
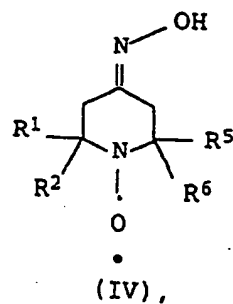
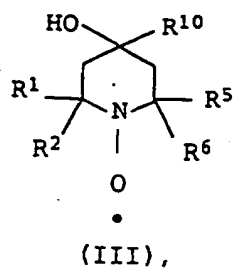
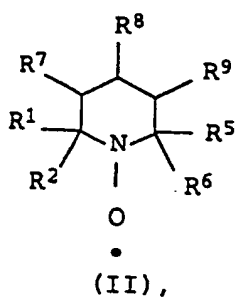
$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  und/oder  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  = Teil eines Ringsystems, und

$\text{R}^3, \text{R}^4$  = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder  $\text{R}^3\text{CNCR}^4$  = einen Teil einer cyclischen Struktur mit einem gegebenenfalls ankondensierten anderen gesättigten oder aromatischen Ring, wobei die cyclische Struktur oder der aromatische Ring gegebenenfalls substituiert sind, eingesetzt wird.

60

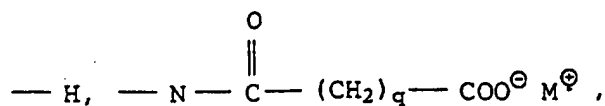
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis IX verwendet wird:

65

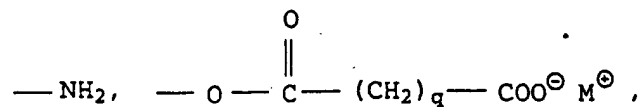


mit  
 $m = 2$  bis  $10$ ,  
 $R^7, R^8, R^9 =$  unabhängig voneinander

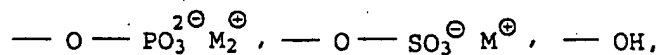
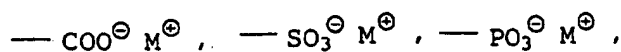




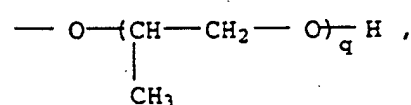
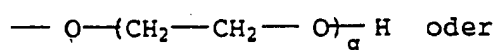
5



10



15



20

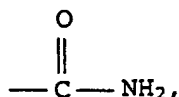
M<sup>⊕</sup> = Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion (insbesondere K<sup>⊕</sup> oder Na<sup>⊕</sup>),

25

q = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = unabhängig voneinander und unabhängig von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> dieselben Gruppen wie R<sup>1</sup>,

R<sup>10</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -CH=CH<sub>2</sub>, -C≡CH, -CN,



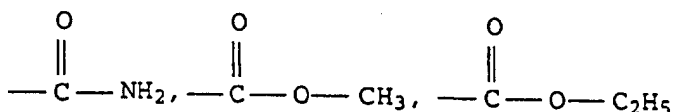
30

-COO<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>, -COOCH<sub>3</sub> oder -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

R<sup>11</sup> = ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre (z. B. -NR<sup>1</sup>) oder tertiäre Aminogruppe (z. B. -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) oder wenigstens eine Ammoniumgruppe -N<sup>⊕</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>X<sup>⊖</sup> aufweist, mit X<sup>⊖</sup> = F<sup>⊖</sup>, Cl<sup>⊖</sup>, Br<sup>⊖</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2⊖</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2⊖</sup> oder PO<sub>4</sub><sup>3⊖</sup> und R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> voneinander unabhängige organische Reste (z. B. unabhängig voneinander dieselben Gruppen wie R<sup>1</sup>),

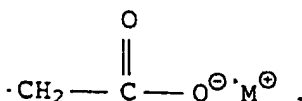
R<sup>12</sup> = unabhängig von R<sup>11</sup> dieselben Gruppen wie R<sup>11</sup> oder -H, -OH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, -COO<sup>⊖</sup>M<sup>⊕</sup>, -C≡CH,

40



oder hydroxysubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl (z. B. -hydroxyethyl oder -hydroxypropyl) und  
R<sup>13</sup> = -H, -CH<sub>3</sub> oder

45

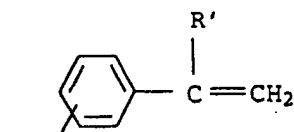


50

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Hydroxy-2, 2,6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HO-TEMPO) oder di-tert.-Butyl-nitroxid (DTBN) als stabiles N-Oxyl-Radikal eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist aus Styrolverbindungen der allgemeinen Formel XI

55



(XI)

60

(R'')<sub>n</sub>

(in der R' und R'' unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl und n für 0, 1, 2, oder 3 stehen,  
C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, Dienen mit konjugierten Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivaten, und ethylenisch ungesättigten Nitrilverbindungen.

65

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Styrolverbindungen der allgemeinen Formel XI

# DE 198 58 103 A 1

Divinylbenzol, Vinyltoluol oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als Masse (= Bulk)-, Lösungs-, Suspensions-, Mikrosuspensions-, Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation durchgeführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

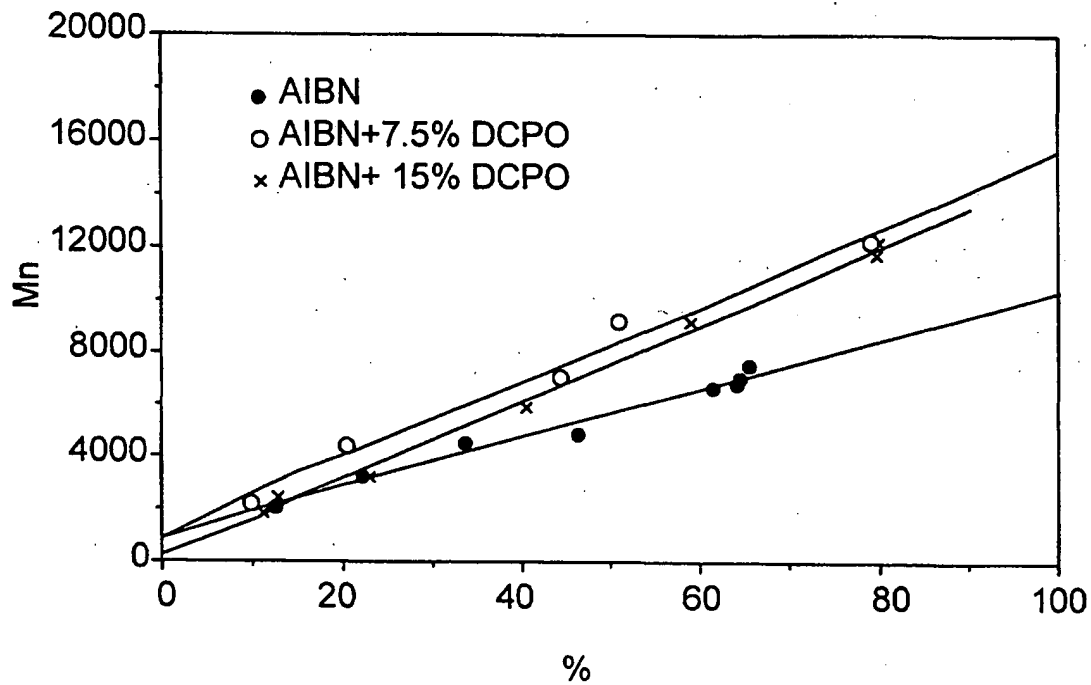


FIG.2

